

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 27 MAR 2000	
WIPO	PCT

EP 00 / 1500.

4

Bescheinigung

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung
unter der Bezeichnung

"Neues holographisches Aufzeichnungsmaterial"

am 8. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-
chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol
G 03 H 1/02 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 18. Januar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag



Aktenzeichen: 199 10 247.3

lerofsky

Neues holographisches Aufzeichnungsmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für einen
5 holographischen Volumenspeicher, dessen Herstellung und Verwendung für die
Aufzeichnung von Volumenhologrammen.

Die Holographie ist ein Verfahren, bei dem man durch die Interferenz zweier
kohärenter Lichtstrahlen (Signalwelle und Referenzwelle) Objekte in geeigneten
10 Speichermaterialien abbilden kann und diese Abbilder wieder mit Licht (Lesestrahle)
auslesen kann (D. Gabor, Nature 151, 454 (1948), N. H. Farath, Advances in
Holography, Vol. 3, Marcel Decker (1977), H. M. Smith, Holographic Recording
Materials, Springer (1977)). Durch Änderung des Winkels zwischen Signal- und
Referenzwelle einerseits und dem holographischen Speichermaterial andererseits
15 lassen sich zahlreiche Hologramme an ein und derselben Probenposition in das
Material einschreiben und schließlich auch wieder einzeln auslesen. Als kohärente
Lichtquelle dient in der Regel das Licht eines Lasers. Als Speichermaterial sind
verschiedenste Materialien beschrieben, z. B. anorganische Kristalle wie LiNbO_3 (z.
B.), organische Polymere (z. B. M. Eich, J. H. Wendorff, Makromol. Chem., Rapid
20 Commun. 8, 467 (1987), J. H. Wendorff, M. Eich, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 169, 133
(1989)) oder Photopolymere (Uh-Sock Rhee et al., Applied Optics, 34 (5), 846
(1995)).

Diese Materialien erfüllen jedoch noch nicht alle Anforderungen eines
25 holographischen Aufzeichnungsmediums. Insbesondere besitzen sie keine
ausreichenden Stabilitäten des eingeschriebenen Hologramms. Eine
Mehrfachbeschreibung ist in der Regel nur bedingt möglich, da beim Einschreiben
eines neuen Hologramms das bereits eingeschriebene Hologramm überschrieben und
somit gelöscht wird. Dies gilt insbesondere für anorganische Kristalle, die einer
30 aufwendigen Temperaturbehandlung unterzogen werden, um diese
Stabilitätsprobleme zu kompensieren. Photopolymere zeigen hingegen das Problem

des Schrumpfes, was die holographischen Abbildungseigenschaften negativ beeinflusst.

5 Materialien mit hoher Stabilität der eingeschriebenen Hologramme sind ebenfalls bekannt, z. B. aus EP 0 704 513 (LeA 30655) und der noch nicht offengelegten deutschen Anmeldung DE-A-19703132 (LeA 31821).

10 Die hohe optische Dichte dieser Materialien erlaubt jedoch nicht die Herstellung von holographischen Volumenspeichern, wie sie zur Speicherung zahlreicher Hologramme in einem Speichermaterial erforderlich sind.

Es bestand demnach ein Bedarf nach einem Material, das zur Herstellung ausreichend dicker holographischer Volumenspeicher geeignet ist und das die langzeitstabile Abspeicherung zahlreicher Hologramme an einer Probenposition des Speichermaterials ermöglicht. Bei den bisherigen Materialien führte eine
15 Abspeicherung von zahlreichen Hologrammen nacheinander an einer Position zur sukzessiven Auslöschung der holographisch gespeicherten Information: Später geschriebene Hologramme adressierten dieselben Moleküle, die zum Aufbau zuvor geschriebener Hologramme beigetragen haben, so daß die Information früherer
20 Hologramme schon nach wenigen weiteren Einschreibvorgängen verloren ging.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher, enthaltend mindestens einen, beim Einschreiben eines Hologramms seine räumliche Anordnung verändernden Farbstoff sowie
25 gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung, dadurch gekennzeichnet, daß er das Aufzeichnen zweier oder mehrerer Hologramme an einer Probenposition erlaubt.

Dies geschieht bevorzugt dadurch, daß der mindestens eine Farbstoff seine räumliche
30 Anordnung so verändert, daß er von der elektromagnetischen Strahlung nicht mehr angeregt werden kann oder sein Absorptionsverhalten verändert, insbesondere seine

Empfindlichkeit auf das aktinische Licht verringert, bevorzugt zwischen 10% und 100%, besonders bevorzugt zwischen 50% und 100% und ganz besonders bevorzugt zwischen 90 und 100% reduziert, jeweils bezogen auf die Empfindlichkeit vor dem Schreiben des ersten Hologramms.

5

Der Farbstoff kann sein Absorptionsverhalten, insbesondere seine Empfindlichkeit aus das aktinische Licht aber auch dadurch verringern, daß er in die Richtung senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes klappt und seine Moleküllängsachse mit der Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes einen Winkel zwischen 10° und 90° , bevorzugt zwischen 50° und 90° besonders bevorzugt zwischen 75° und 90° und ganz besonders bevorzugt zwischen 85° und 90° zu liegen kommt.

Auf diese Weise kann realisiert werden, daß ein Schreiben mehrerer Hologramme an einer Probenposition erfolgreich durchgeführt wird, d.h. daß die Information der frühen Hologramme nicht vollständig gelöscht wird.

Diese Änderung des Anregungsverhaltens bezüglich elektromagnetischer Strahlung beim Einschreiben des Hologramms kann dadurch erreicht werden, daß der Farbstoff seine räumliche Anordnung in dem polymeren oder oligomeren organischen, amorphen Material ändert.

Mit Materialien dieser Art läßt sich verhindern, daß beim Schreiben eines Hologramms die bereits vorher in dieses Material eingeschriebene Hologramme, inakzeptabel reduziert, vollständig beschädigt oder gar vollständig überschrieben werden.

Aus meßtechnischer Sicht bedeutet eine inakzeptable Schwächung, daß die verbleibende Information gegenüber dem Hintergrundrauschen nicht mehr aufgelöst werden kann.

Die Information wird holographisch gespeichert. Hierzu werden zwei polarisierte, kohärente Strahlen auf der Probe zur Interferenz gebracht.

5 Durch die Belichtung mit diesem aktinischen Licht ändern die Farbstoffe ihre räumliche Lage in den polymeren oder oligomeren Schichten. Farbstoffe, die bei der Belichtung ihre Moleküllängsachse in die Ebene, die durch die beiden Schreibstrahlen aufgespannt werden (Einfallsebene), ausrichten, sind von diesem Licht nicht mehr anregbar, falls die Polarisation des Lichtes senkrecht zur Einfallsebene liegt. Die bei diesem Schreibprozeß eingeschriebene Information
10 (Hologramm) in diese Farbstoffe ist beim Schreiben eines nächsten Hologramms gegen Veränderung gesichert. Farbstoffe die nicht vollständig senkrecht zur Polarisationsrichtung des Lichtes zum Liegen kommen, sondern mit dieser Polarisationsrichtung einen Winkel Θ ungleich 90° bilden, werden bei weiteren Hologrammbelichtungen weiter adressiert. Die Wahrscheinlichkeit für eine
15 Reorientierung dieser Farbstoffe und insbesondere die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe nimmt aber umso mehr ab, je näher der Winkel der Moleküllängsachse der 90° -Stellung kommt.

Die Moleküllängsachse kann beispielsweise anhand der Molekulargestalt durch
20 molecular modelling (z. B. CERJUS²) bestimmt werden.

Die Reorientierung der Farbstoffe nach der Belichtung mit aktinischem Licht resultiert beispielsweise aus Untersuchungen zur polarisierten Absorptionsspektroskopie: Eine zuvor mit aktinischem Licht belichtete Probe wird zwischen 2
25 Polarisatoren im UV-/VIS-Spektrometer (z.B. Firma CARY 4G, UV-/VIS Spektrometer) im Spektralbereich der Absorption der Farbstoffe untersucht. Beim Drehen der Probe um die Probennormale und geeigneter Polarisatorenstellung, beispielsweise im gekreuzten Zustand, folgt die Reorientierung der Farbstoffe aus dem Intensitätsverlauf der Extinktion als Funktion des Probenwinkels und ist
30 dadurch eindeutig bestimmbar.

Zum Schreiben von mehreren Hologrammen gibt es verschiedene Multiplexverfahren, wie Winkelmultiplexing, Wellenlängenmultiplexing, Phasenmultiplexing, Shiftmultiplexing, Peristrophic Multiplexing und andere.

- 5 Ein Maß für die Empfindlichkeit auf das aktinische Licht ist die holographische Sensitivität. Sie errechnet sich beispielsweise aus der holographischen Wachstumskurve, also der Entwicklung der Beugungseffizienz (= abgebeugte Intensität bezogen auf einfallende Intensität des Leselasers) als Funktion der von den Schreibstrahlen deponierten Energie. Die Sensitivität ist definiert als Steigung der
- 10 Wurzel der Beugungseffizienz nach der deponierten Energie, normiert auf die Dicke des Speichermediums.

- Gegenstand der Erfindung ist ein Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher, daß bei der Wellenlänge des Schreiblasers eine optische Dichte \leq
- 15 2, vorzugsweise ≤ 1 , besonders bevorzugt von ≤ 0.3 besitzt. Auf diese Art und Weise kann sichergestellt werden, daß das aktinische Licht zu einer homogenen Durchleuchtung des gesamten Speichermediums führt und ein dickes Hologramm erzeugt werden kann. Die optische Dichte kann mit kommerziellen UV-/VIS-Spektrometern (z.B. CARY, 4G, UV-/VIS Spektrometer) bestimmt werden.

- 20 Insbesondere handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial um ein Material, das eine durchstrahlte Dicke von $\geq 0,1$ mm, besonders 0,5 mm vorzugsweise ≥ 1 mm und ganz besonders bevorzugt nicht größer als 5 cm hat.

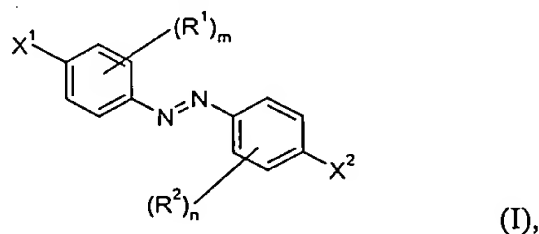
- 25 Bei der Gruppierung, die mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung tritt, handelt es sich um einen Farbstoff. Das erfindungsgemäße Material enthält folglich mindestens einen Farbstoff. Bei der elektromagnetischen Strahlung handelt es sich vorzugsweise um Laserlicht, bevorzugt im Wellenlängenbereich zwischen 390 bis 800 nm, besonders bevorzugt um den Bereich 400 bis 650 nm, ganz
- 30 besonders bevorzugt im Bereich von 510 bis 570 nm.

Zum Lesen wird das Aufzeichnungsmaterial nicht mehr wie beim Schreiben zwei interferierenden Strahlen ausgesetzt, sondern nur noch einem Strahl, dem Lesestrahl. Die Wellenlänge des Lesestrahls liegt vorzugsweise längerwellig als die von Signal- und Referenzwelle, beispielsweise 70 bis 500 nm längerwellig. Das Lesen mit der Wellenlänge des Schreiblasers ist jedoch ebenfalls möglich und wird insbesondere bei der kommerziellen Nutzung von holographischen Volumenspeichern zum Einsatz kommen. Hierzu wird beim Lesevorgang aber die Energie des Lesestrahls durch entweder die Reduzierung der Belichtungsintensität, oder der Belichtungszeit, oder durch eine Reduzierung der Belichtungsintensität und der Belichtungszeit herabgesetzt.

Die optische Dichte des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials wird durch beide folgenden Parameter eingestellt

- 15 a) über den molaren Extinktionskoeffizienten des mindestens einen Farbstoffs und/oder
 - b) über die Konzentration des mindestens einen Farbstoffs in dem polymeren oder oligomeren organischen Material.
- 20 Farbstoffe mit niedrigen Extinktionskoeffizienten sind beispielsweise Farbstoffe mit einer unpolaren und/oder wenig polarisierbaren Struktur. Solche Farbstoffe können beispielsweise den Klassen der Anthrachinon-, Stilben-, Azastilben-, Azo- oder Methinfarbstoffe entstammen. Bevorzugt sind Azofarbstoffe. Insbesondere bevorzugt sind Azofarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum der $\pi\pi^*$ -Bande, das bei kleiner
- 25 oder gleich 400 nm, ganz besonders bevorzugt unterhalb von 400 nm liegt.

Azofarbstoffe haben beispielsweise die folgende Struktur der Formel (I)



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtionischen Substituenten stehen und

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen.

X^1 und X^2 bedeuten $-X^{1'}-R^3$ bzw. $X^{2'}-R^4$,

worin

$X^{1'}$ und $X^{2'}$ für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$ oder $-(CNR^8-NR^5)-$ stehen,

R^3 , R^4 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-($C=O$)-, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl-($C=O$)-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-($C=O$)-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-($C=O$)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(SO_2)-, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl-(SO_2)-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-(SO_2)- oder C_6 - bis C_{10} -Aryl-(SO_2)- stehen oder

$X^{1'}-R^3$ und $X^{2'}-R^4$ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 oder CCl_3 stehen können,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen.

Unter nichtionischen Substituenten sind zu verstehen Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, Phenoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-($C=O$)-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-($C=O$)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(SO_2)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-($C=O$)-O-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-($C=O$)-NH-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-($C=O$)-NH-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-O-($C=O$)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-NH-($C=O$)- oder C_6 - bis C_{10} -Aryl-NH-($C=O$)-.

Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy,

C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

5 Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und Chlor.

Bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial handelt es sich bevorzugt um polymeres oder oligomeres organisches, amorphes Material besonders bevorzugt um ein Seitenkettenpolymer ebenfalls besonders bevorzugt um ein Blockcopolymer
10 und/oder ein Propfpolymer.

Die Hauptketten des Seitenkettenpolymeren entstammen den folgenden Grundstrukturen: Polyacrylat, Polymethacrylat, Polysiloxan, Polyharnstoff, Polyurethan, Polyester oder Zellulose. Bevorzugt sind Polyacrylat und
15 Polymethacrylat.

Die Blockcopolymeren bestehen aus mehreren Blöcken, von denen mindestens eine Sorte die weiter oben beschriebenen Copolymersysteme enthält. Die anderen Blöcke bestehen aus unfunktionalisierten Polymergerüsten, die die Aufgabe der Verdünnung
20 des funktionellen Blockes zur Einstellung der geforderten optischen Dichte erfüllen. Die Ausdehnung des funktionellen Blocks liegt unterhalb der Lichtwellenlänge, bevorzugt im Bereich von kleiner 200 nm, besonders bevorzugt kleiner als 100 nm.

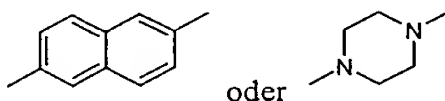
Die Polymerisation der Blockcopolymere geschieht beispielsweise über radikalische
25 oder anionische Polymerisation oder über andere geeignete Polymerisationsverfahren, eventuell gefolgt von einer polymeranalogen Reaktion oder durch Kombination dieser Methoden. Die Einheitlichkeit der Systeme liegt in einem Bereich kleiner als 2.0, bevorzugt kleiner als 1.5. Das Molekulargewicht der durch radikalische Polymerisation erhaltenen Blockcopolymere erreicht Werte im Bereich
30 von 50.000, durch anionische Polymerisation können Werte größer als 100.000 eingestellt werden.

Die Farbstoffe, insbesondere die Azofarbstoffe der Formel (I) sind an diese Polymergerüste kovalent gebunden, in der Regel über einen Spacer. Beispielsweise steht X^1 (oder X^2) dann für einen solchen Spacer, insbesondere in der Bedeutung $X^{1'}$ -
 5 $(Q^1)_i-T^1-S^1$ -,

wobei

$X^{1'}$ die oben angegebene Bedeutung besitzt,

10 Q^1 für $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$, $-(CNR^8-NR^5)-$, $-(CH_2)_p$ -,
 p - oder m - C_6H_4 - oder einen zweibindigen Rest der Formeln



steht,

15 i für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, wobei für $i > 1$ die einzelnen Q^1 verschiedene Bedeutungen haben können,

T^1 für $-(CH_2)_p$ - steht, wobei die Kette durch $-O-$, $-NR^9$ -, oder $-OSiR^{10}_2O$ - unterbrochen sein kann,

S^1 für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^9$ - steht,

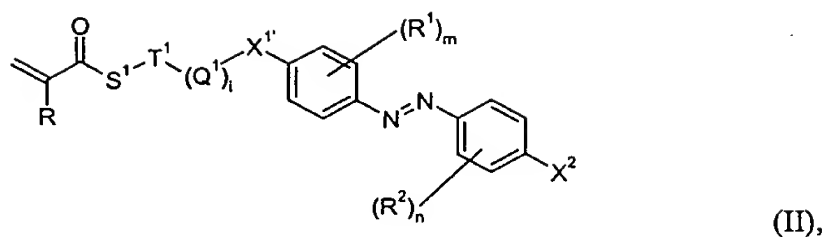
20 p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht,

R^{10} für Methyl oder Ethyl steht und

R^5 bis R^8 die oben angegebene Bedeutung besitzen.

25 Bevorzugte Farbstoffmonomere für Polyacrylate oder -methacrylate haben dann die Formel (II)

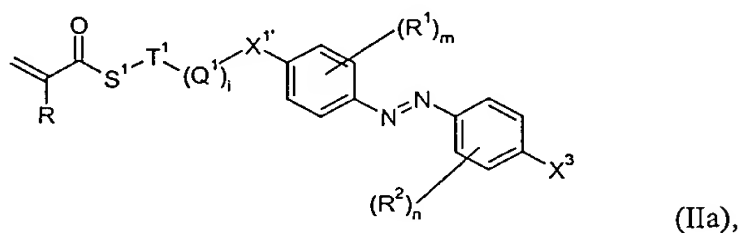


worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

5 die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Besonders geeignet sind Farbstoffmonomere der folgenden Formel (IIa)



10

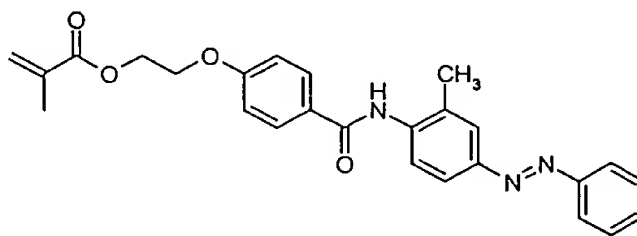
worin

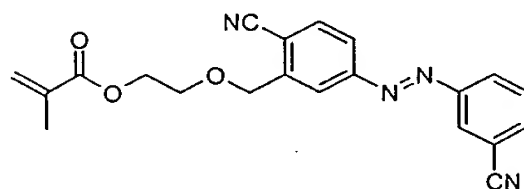
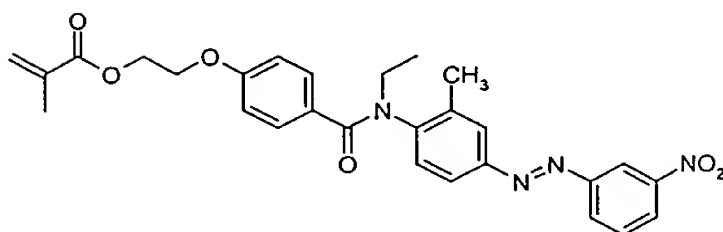
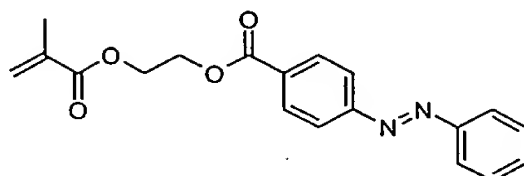
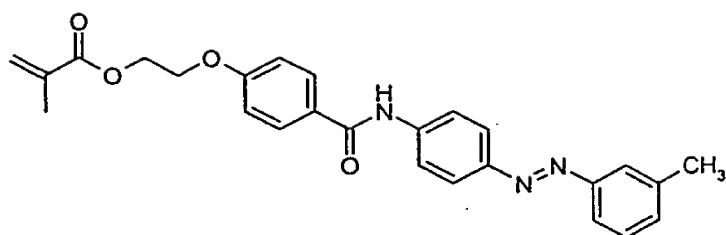
X³ Wasserstoff, Halogen oder C₁- bis C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff bedeutet, und

die Reste R, S¹, T¹, Q¹, X¹, R¹ und R² sowie i, m und n die oben angegebene

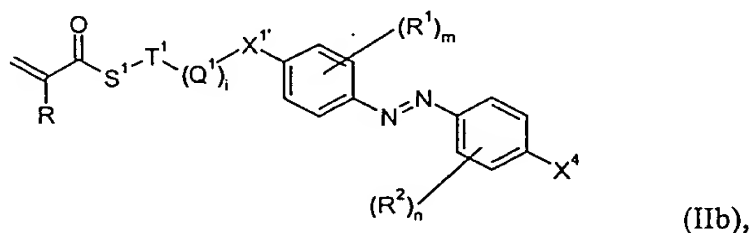
15 Bedeutung haben.

Besonders bevorzugte Monomere der Formel (IIa) sind beispielsweise:





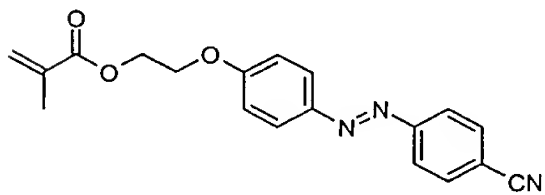
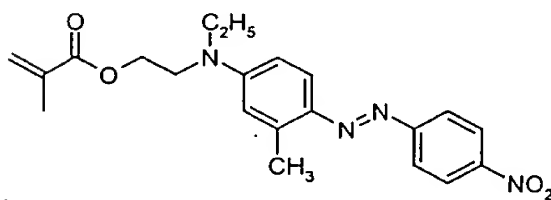
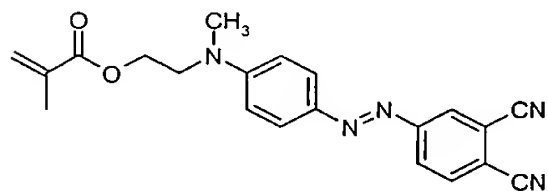
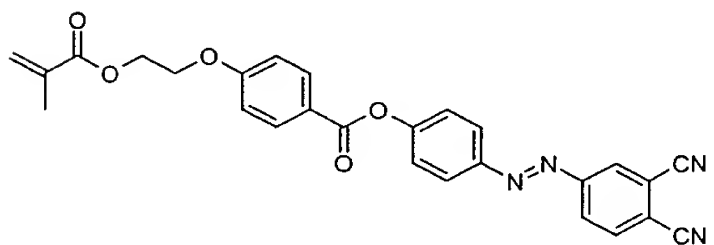
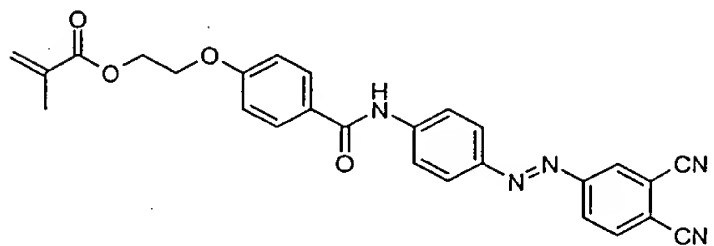
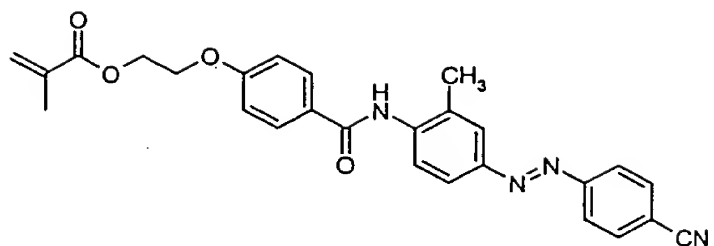
- 5 Ebenfalls geeignet sind Farbstoffmonomere der Formel (IIb), wenn sie zu ≤ 10 Mol-%, bevorzugt ≤ 5 Mol-%, besonders bevorzugt ≤ 1 Mol-% im Polymeren enthalten sind,



worin

- 10 X^4 Cyano oder Nitro bedeutet und
die Reste R , S^1 , T^1 , Q^1 , $\text{X}^{1'}$, R^1 und R^2 sowie i , m und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Besonders bevorzugte Monomere der Formel (IIb) sind beispielsweise

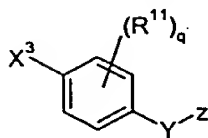


5

Das erfindungsgemäße polymere oder oligomere organische, amorphe Material kann neben den Farbstoffen, beispielsweise der Formel (I), formanisotrope Gruppierungen tragen. Auch diese sind, in der Regel über einen Spacer, an die Polymergerüste kovalent gebunden.

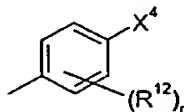
10

Formanisotrope Gruppierungen haben beispielsweise die Struktur der Formel (III)

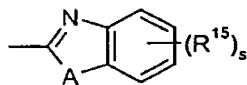


(III),

worin Z für einen Rest der Formeln



(IIIa) oder



(IIIb) steht,

worin

A für O, S oder N-C₁- bis C₄-Alkyl steht,

X³ für -X^{3'}-(Q²)_j-T²-S²- steht,

10 X⁴ für X^{4'}-R¹³ steht,

X^{3'} und X^{4'} unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)- oder -(CNR⁸-NR⁵)- stehen,

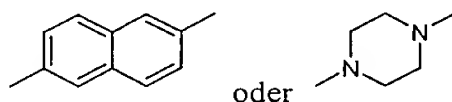
15 R⁵, R⁸ und R¹³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen oder

20 X^{4'}-R¹³ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃ stehen kann,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen,

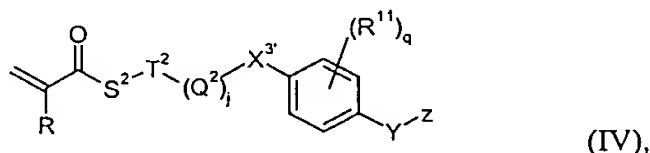
25 Y für eine einfache Bindung, -COO-, OCO-, -CONH-, -NHCO-, -CON(CH₃)-, -N(CH₃)CO-, -O-, -NH- oder -N(CH₃)- steht,

- R^{11}, R^{12}, R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, Phenoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(SO₂)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-O-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-NH-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-NH-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-O-(C=O)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-NH-(C=O)- oder C_6 - bis C_{10} -Aryl-NH-(C=O)- stehen,
- q, r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen,
- 10 Q^2 für -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)-, -(CNR⁸-NR⁵)-, -(CH₂)_p-, p- oder m-C₆H₄- oder einen zweibindigen Rest der Formeln



- steht,
- 15 j für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, wobei für $j > 1$ die einzelnen Q^1 verschiedene Bedeutungen haben können,
- T^2 für -(CH₂)_p- steht, wobei die Kette durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann,
- S^2 für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR⁹- steht,
- 20 p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,
- R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht und
- R^{10} für Methyl oder Ethyl steht.

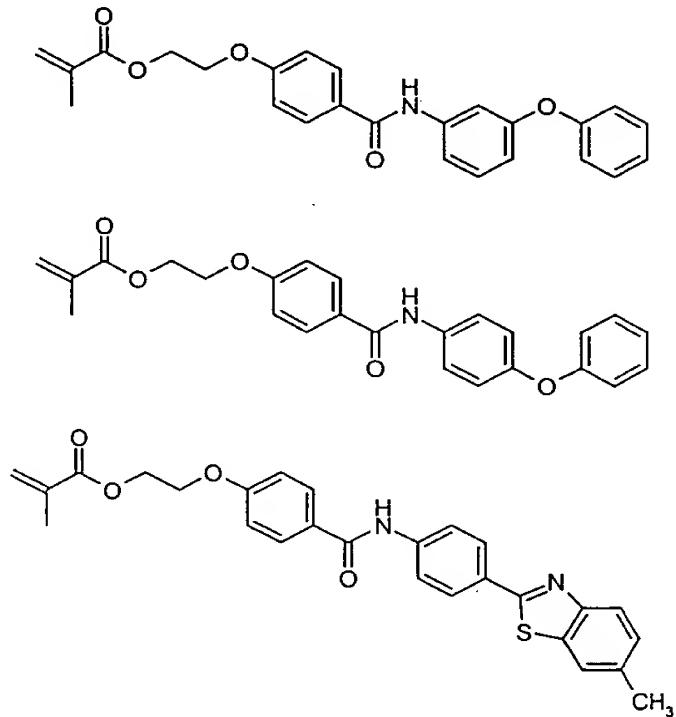
- 25 Bevorzugte Monomere mit solchen formanisotropen Gruppierungen für Polyacrylate oder -methacrylate haben dann die Formel (IV)



worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

- 5 Besonders bevorzugte formanisotrope Monomere der Formel (IV) sind beispielsweise:

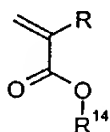


- 10 Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.
- 15 Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und Chlor.

Neben diesen funktionalen Bausteinen können die erfindungsgemäßen Oligo- oder Polymeren auch Bausteine enthalten, die hauptsächlich zur Erniedrigung des prozentualen Gehalts an funktionalen Bausteinen, insbesondere an

Farbstoffbausteinen, dienen. Neben dieser Aufgabe können sie auch für andere Eigenschaften der Oligo- oder Polymeren verantwortlich sein, z. B. die Glasübergangstemperatur, Flüssigkristallinität, Filmbildungseigenschaft, usw.

- 5 Für Polyacrylate oder -methacrylate sind solche Monomeren Acryl- oder Methacrylsäureester der Formel (V)



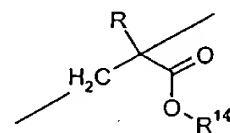
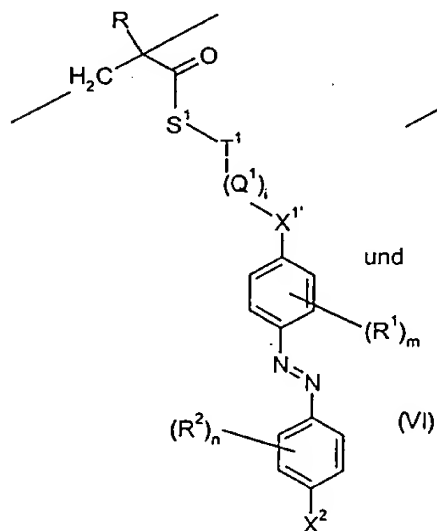
(V),

worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

- 10 R¹⁴ für gegebenenfalls verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl oder für einen wenigstens eine weitere Acryleinheit enthaltenden Rest steht.

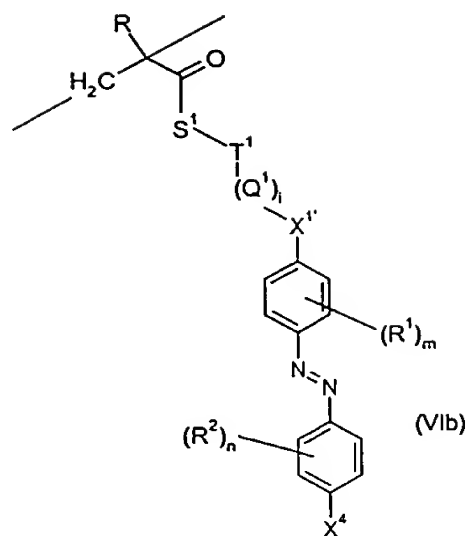
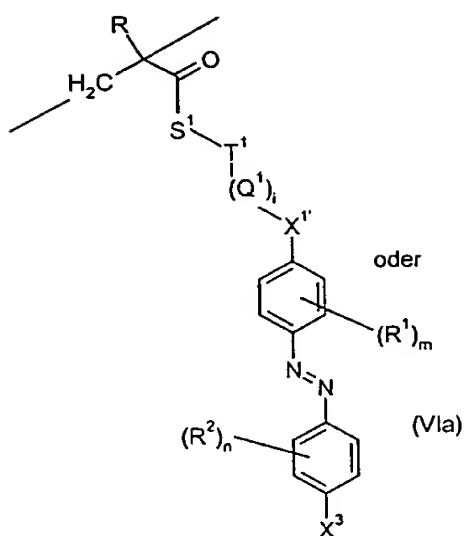
Erfindungsgemäße Polyacrylate und Polymethacrylate enthalten dann vorzugsweise als wiederkehrende Einheiten solche der Formeln (VI), vorzugsweise solche der Formeln (VI) und (VII) oder der Formeln (VI) und (VIII) oder solche der Formeln (VI), (VII) und (VIII)



(VII)

(VIII)

bzw. statt der Formel (VI) wiederkehrende Einheiten der Formeln (VIa) oder (VIb)



worin die Reste die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. Es können auch mehrere der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI) und/oder der wiederkehrenden Einheiten der Formeln (VII) und/oder (VIII) vorhanden sein.

5

Das Mengenverhältnis zwischen VI, VII und VIII ist beliebig. Bevorzugt beträgt die Konzentration von VI je nach Absorptionskoeffizienten von VI zwischen 0.1 und 100% bezogen auf das jeweilige Gemisch. Das Verhältnis zwischen VI und VII beträgt zwischen 100:0 und 1:99, bevorzugt zwischen 100:0 und 30:70, ganz besonders bevorzugt zwischen 100:0 und 50:50.

10

Die Farbstoffe der Formel (I) bzw. die Farbstoffmonomeren der Formel (II) zeigen eine kurzwellig liegende Hauptabsorptionsbande (π - π^* -Bande) sowie eine längerwellig liegende Nebenabsorptionsbande (n - π^* -Bande). Der molare Extinktionskoeffizient ϵ dieser n - π^* -Bande liegt im Bereich 400 bis $5.000 \cdot 10^3$ cm^2/mol . Bei einer angenommenen Farbstoff-Molmasse von 400 g/mol haben Oligo- oder Polymere bei einer durchstrahlten Dicke von 0,1 mm eine optische Dichte ≤ 2 , wenn sie $\leq 1,6$ % (für $\epsilon = 5.000$) bis ≤ 20 % (für $\epsilon = 400$) an solchen Farbstoffen enthalten.

20

Die erfindungsgemäßen Polymeren und Oligomeren besitzen vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T_g von mindestens 40 °C. Die Glasübergangstemperatur kann beispielsweise nach B. Vollmer, Grundriß der Makromolekularen Chemie, S. 406-410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962, bestimmt werden.

5

Die erfindungsgemäßen Polymeren und Oligomeren besitzen eine als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 5.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 8.000 bis 1.500.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol).

10 Pffropfpolymeren werden hergestellt durch radikalische Anbindung von Farbstoffmonomeren der Formeln (II) oder (IIa) oder (IIb) sowie gegebenenfalls zusätzlich von formanisotropen Monomeren der Formel (IV) und/oder gegebenenfalls zusätzlich von Monomeren der Formel (V) an oligo- oder polymere Grundsysteme. Solche Grundsysteme können die verschiedenartigsten Polymeren
15 sein, z. B. Polystyrol, Poly(meth)acrylate, Stärke, Cellulose, Peptide. Die radikalische Anbindung kann erfolgen durch Bestrahlung mit Licht oder durch Verwendung von Radikale erzeugenden Reagenzien, z. B. Tert.-butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Azodisobutyronitril, Wasserstoffperoxid/Eisen(II)-salze.

20 Durch die Struktur der Polymeren und Oligomeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente der Formeln (VI) untereinander oder der Formeln (VI) und (VII) untereinander so eingestellt, daß die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme, Folien, Platten oder Quader hergestellt werden
25 können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, daß bei Bestrahlung mit Licht ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der photochromen und der nicht photochromen Seitengruppen bewirkt wird.

30 Bevorzugt treten zwischen den Seitengruppen der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI) oder zwischen denen der Formeln (VI) und (VII)

Wechselwirkungskräfte auf, die ausreichen, daß die photoinduzierte Konfigurationsänderung der Seitengruppen der Formel (VI) eine gleichgerichtete - sogenannte kooperative - Umorientierung der anderen Seitengruppen ((VI) und/oder (VII)) bewirkt.

5

In den optisch isotropen amorphen photochromen Polymeren können extrem hohe Werte der optischen Anisotropie induziert werden (Δn bis 0.4).

Durch den Einfluß von aktinischem Licht werden in den Polymeren oder Oligomeren
10 Ordnungszustände generiert und modifiziert und damit die optischen Eigenschaften moduliert.

Als Licht wird polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande, vorzugsweise im Bereich der langwelligen $n-\pi^*$ -Bande der
15 wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI) liegt.

Die Herstellung der Polymeren und Oligomeren kann nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise nach DD 276 297, DE-A 3 808 430, Makromolekulare Chemie 187, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18,
20 561 (1982) und Liq. Cryst. 2, 195 (1987).

Die Herstellung von Filmen, Folien, Platten und Quadern gelingt, ohne daß aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoaten, Tauchen,
25 Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder Einfließen zwischen zwei transparente Platten bringen oder einfach als selbsttragendes Material durch Gießen oder Extrudieren präparieren. Solche Filme, Folien, Platten und Quader lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d. h. durch eine Abkühlungsrate von > 100 K/min, oder
30 durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssigkristallinen Polymeren oder Oligomeren herstellen, die Strukturelemente im beschriebenen Sinne enthalten.

Bevorzugt ist ein Herstellungsverfahren des holographischer Volumenspeicher bei dem ein Schritt nach einem üblichen Spritzgußverfahren im Bereich bis 300°C, bevorzugt bis 220 °C, besonders bevorzugt 180°C enthalten ist.

5

Die Schichtdicke ist $\geq 0,1$ mm, vorzugsweise $\geq 0,5$ mm besonders bevorzugt ≥ 1 mm. Ein besonders bevorzugtes Präparationsverfahren für Schichten im Millimeterbereich stellt das Spritzgußverfahren dar. Hierbei wird die Polymerschmelze durch eine Düse in eine formgebende Halterung gepreßt, aus der
10 sie nach dem Abkühlen entnommen werden kann.

Eine bevorzugte Methode das Aufzeichnungsmaterial oder das erfindungsgemäße Polymer herzustellen enthält ein Verfahren, wobei mindestens ein Monomer ohne weiteres Lösungsmittel polymerisiert wird wobei bevorzugt radikalisch polymerisiert
15 wird, und besonders bevorzugt durch radikalische Starter und/oder UV-Licht und/oder thermisch initiiert wird.

Man arbeitet bei Temperaturen zwischen 20 °C und 200 °C, bevorzugt zwischen 40 °C und 150 °C, besonders bevorzugt 50 °C und 100 °C und ganz besonders
20 bevorzugt um 60 °C.

In einer besonderen Ausführungsform wird als radikalischer Starter AIBN verwendet.

25 Oft hat es sich als günstig erwiesen, daß man ein weiteres, bevorzugt flüssiges Monomer mit einsetzt. Darunter werden bei den Reaktionstemperaturen flüssige Monomere verstanden, die bevorzugt olefinisch ungesättigte Monomere sind, besonders bevorzugt auf Basis der Acrylsäure und Methacrylsäure, ganz besonders bevorzugt Methylmethacrylat.

30

Der Anteil der Monomere der Formel (II) beträgt in den Copolymeren bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und im günstigsten Fall 0,5 bis 2 Gew.-%.

- 5 Die Methode der holographischen Datenspeicherung ist beispielsweise in LASER FOCUS WORLD, NOVEMBER 1996, Seite 81 ff. beschrieben.

Beim Schreiben eines Hologramms werden die oben beschriebenen Polymerfilme von zwei kohärenten Laserstrahlen einer Wellenlänge, die die erforderlichen
10 lichtinduzierten Reorientierungen hervorruft, bestrahlt. Der eine Strahl, der Objektstrahl enthält die zu speichernde optische Information, beispielsweise den Intensitätsverlauf, der aus dem Durchgang eines Lichtstrahls durch eine zweidimensionale, schachbrettartige Pixelstruktur (Datenseite) resultiert. Im Prinzip kann jedoch Licht, das von jedem beliebigen zwei oder dreidimensionale Objekte
15 gebeugt, gestreut, oder reflektiert wird, als Objektstrahl herangezogen werden. Auf dem Speichermedium wird der Objektstrahl mit dem zweiten Laserstrahl, dem Referenzstrahl, der im allgemeinen eine ebene oder zirkuläre Welle ist, zur Interferenz gebracht. Das resultierende Interferenzmuster prägt sich im Speichermedium als Modulation der optischen Konstanten (Brechungsindex
20 und/oder Absorptionskoeffizient) ein. Diese Modulation durchsetzt den gesamten bestrahlten Bereich, insbesondere die Dicke des Speichermediums. Wird nun der Objektstrahl abgeblockt und das Medium einzig mit dem Referenzstrahl belichtet, so fungiert das modulierte Speichermedium als eine Art Beugungsgitter für den Referenzstrahl. Die durch die Beugung resultierende Intensitätsverteilung entspricht
25 der Intensitätsverteilung, die vom zu speichernden Objekt ausging, so daß nicht mehr unterschieden werden kann, ob das Licht vom Objekt selber kommt, oder ob es aufgrund der Beugung des Referenzstrahles resultiert.

Zum Abspeichern verschiedener Hologramme an einer Probenposition verwendet
30 man unterschiedliche Multiplexverfahren: Wellenlängenmultiplexing, Shiftmultiplexing, Phasenmultiplexing, Peristrophic Multiplexing und/oder Winkelmulti-

plexing und/oder andere. Beim Winkelmultiplexing ändert man den Winkel zwischen dem Speichermedium, in dem unter den aktuellen Winkeln ein Hologramm gespeichert wurde und dem Referenzstrahl. Ab einer gewissen Winkeländerung verschwindet das ursprüngliche Hologramm (Bragg-Mismatch): der einfallende Referenzstrahl kann nicht mehr vom Speichermedium zur Rekonstruktion des Objektes abgelenkt werden. Der Winkel, ab dem dies geschieht, hängt entscheidend von der Dicke des Speichermediums (und von der im Medium erzeugten Modulation der optischen Konstanten) ab: Je dicker das Medium, umso geringer ist der Winkel, um dem der Referenzstrahl geändert werden muß.

10

In dieser neuen Winkelkonfiguration kann ein weiteres Hologramm eingeschrieben werden. Das Auslesen dieses Hologramms funktioniert wieder genau in der Winkelkonfiguration zwischen Speichermedium und Referenzstrahl, in der es auch geschrieben wurde.

15

Durch sukzessive Änderung der Winkel zwischen Medium und Schreibstrahlen können somit mehrere Hologramme an der gleichen Stelle des Speichermediums eingeschrieben werden.

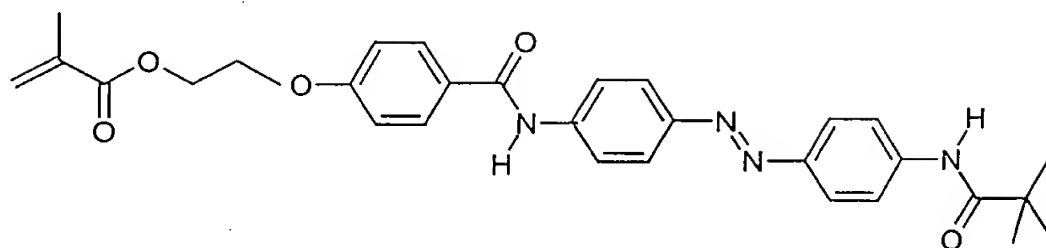
20 Die in diesem Patent beschriebenen Polymersysteme zeigen nun den großen Vorzug, daß beim Schreiben eines nachfolgenden Hologrammes die im Speichermedium deponierte Information der vorigen Hologramme nicht gelöscht wird und daß mehr als drei Hologramme, bevorzugt mehr als 50, besonders bevorzugt mehr als 100, ganz besonders bevorzugt mehr als 500 und äußerst bevorzugt mehr als 1000 Hologramme an einer Stelle des Speichermediums geschrieben werden können. Bei 25 den zu speichernden Objekten handelt es sich um Datenseiten, die durch Transmission eines Flüssigkristalldisplays erzeugt werden. Diese Datenseiten besitzen 256 x 256 Pixel, bevorzugt 512 x 512 Pixel, besonders bevorzugt 1024 x 1024 Datenpixel.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher bestehend aus einem polymeren oder oligomeren organischen, amorphen Material, das mindestens eine mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung tretende Gruppierung sowie gegebenenfalls
5 mindestens eine formanisotrope Gruppierung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es eine optische Dichte ≤ 2 , vorzugsweise ≤ 1 , ganz besonders bevorzugt ≤ 0.3 besitzt. Das Aufzeichnungsmaterial kann als freitragender Film, oder bevorzugt in einem Vielschichtaufbau zur Datenspeicherung herangezogen werden. Bei diesem Vielschichtaufbau handelt es sich beispielsweise um einen Sandwich, in dem das
10 eigentliche Aufzeichnungsmedium von mindestens einem Substrat umgeben ist. Beim Substrat kann es sich um transparente Medien mit hoher optischer Qualität, beispielsweise um Glasplatten, Quarzplatten oder Platten aus Polycarbonat handeln. Unter hoher optischer Qualität wird verstanden, daß die Streueffizienz, d.h. der Quotient zwischen an diesem Sandwich gestreuten Licht und dem einfallenden Licht
15 nicht schlechter als 10^{-4} , bevorzugt nicht schlechter als 10^{-5} , ganz besonders bevorzugt nicht schlechter als 10^{-6} ist. Zur Bestimmung dieses Quotienten kann die Probe dem Strahl eines HeNe-Lasers ausgesetzt werden. Die Detektion erfolgt über eine CCD-Kamera.

Beispiele:Beispiel 1:

5 Herstellung von Monomeren:



a) 4-(2-Hydroxyethyloxy)benzoesäure

- 138 g p-Hydroxybenzoesäure und 0,5 g KI werden unter Rühren in 350 ml Ethanol vorgelegt. Eine Lösung von 150 g KOH in 150 ml Wasser wird zugetropft. 88,6 g Ethylenchlorhydrin werden bei 30°- 60°C innerhalb von 30 Min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 15 h unter Rückfluß gerührt. Danach wird das Lösungsmittel zunächst unter Normaldruck und dann im Vakuum vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird in 1 l Wasser gelöst und mit HCl angesäuert.
- 15 Niederschlag wird abgesaugt und aus 1,8 l Wasser umkristallisiert. Das Produkt wird getrocknet und zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 46 g (25 % d. Th.). Fp 179,5°C.

b) 4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)benzoesäure

- 20 45 g 4-(2-Hydroxyethyloxy)benzoesäure, 180 ml Methacrylsäure 10 g p-Toluolsulfonsäure und 10 g Hydrochinon werden in 150 ml Chloroform unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Das während der Reaktion entstehende Wasser wird am Wasserabscheider abgetrennt. Die Reaktionsmischung wird mit 150 ml Chloroform verdünnt, mehrmals mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet.
- 25 Das Trockenmittel wird abfiltriert, und das Chloroform am Rotationsverdampfer auf zwei Drittel abdestilliert. Das Produkt fällt aus, wird abgesaugt und zweimal aus Isopropanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 28 g (45% d.Th.). Fp 146°C.

c) *4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)benzoesäurechlorid*

25 g *4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)benzoesäure*, 80 ml Thionylchlorid und 0,5 ml DMF werden bei Raumtemperatur 30 Min gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wird danach zunächst im mäßigen Vakuum und dann im Hochvakuum abdestilliert. Das dabei entstandene Säurechlorid mit fast quantitativer Ausbeute krisallisiert nun bei Raumtemperatur langsam aus.

Elementaranalyse: $C_{13}H_{13}ClO_4$ (268,7)

Ber.: C58,11; H4,88; Cl13,19;

10 Gef.: C58,00; H4,90; Cl13,20.

d) *4-Pivalinoylamino-4'-aminoazobenzol*

36 g *4,4'-Diaminoazobenzol* und 62 g Triethylamin werden in 400 ml THF vorgelegt. Eine Lösung von 23,2 g Pivalinsäurechlorid in 100 ml THF wird langsam zugetropft. Nach 2 h rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 42 g des Produktes. Weitere Reinigung erfolgt chromatographisch (Kieselgel; Toluol/Ethylacetat 1:1). Die Ausbeute beträgt 8 g. Fp 230°C.

20

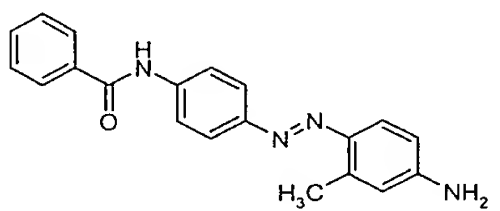
e) *4-Pivalinoylamino-4'-[p-(2-methacryloyloxy-ethyloxy)bezoylamino]azobenzol*

1g *4-Pivalinoylamino-4'-aminoazobenzol* wird in 10 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) bei 50°C vorgelegt und zu der Lösung von 1 g *4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)-benzoesäure* in 1 ml NMP bei 50°C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 1 h gerührt, abgekühlt, mit 200 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in 30 ml Methanol bei Raumtemperatur nachgerührt, von der Mutterlauge abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,2 g. Fp 194°C. $\lambda_{\max} = 378 \text{ nm}$ (DMF)
 $\epsilon = 37000 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$

30

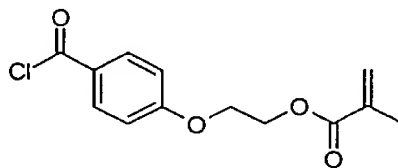
Beispiel 2:

- a) 32 g N-Benzoyl-p-phenylendiamin wurden in einer Mischung aus 210 ml Eisessig, 75 ml Propionsäure und 31 ml konz. Salzsäure bei 3-5 °C vorgelegt. 50 g Nitrosylschwefelsäure (ca. 40-proz.) tropften bei dieser Temperatur während 1 h dazu.
- b) 16 g m-Toluidin wurden in 130 ml Eisessig gelöst. Bei 0-5 °C tropfte während 2 h die Diazotierung aus a) dazu. Über Nacht wurde bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Farbstoff wurde abgesaugt und in 550 ml Wasser suspendiert. Mit Soda wurde der pH auf 8.4 angehoben. Der Farbstoff wurde erneut abgesaugt, mit Isopropanol gewaschen und getrocknet. Man erhielt 27 g (54.4 % d. Th.) des Farbstoffs der Formel

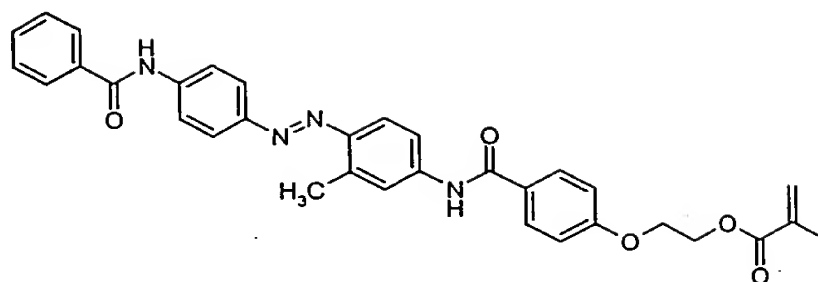


UV/VIS in Dimethylformamid: $\lambda_{\max} = 416 \text{ nm}$.

- c) 5 g des Farbstoffs aus b) wurden in 20 ml N-Methylpyrrolidon bei 50 °C gelöst. 3.5 g des Säurechlorids der Formel



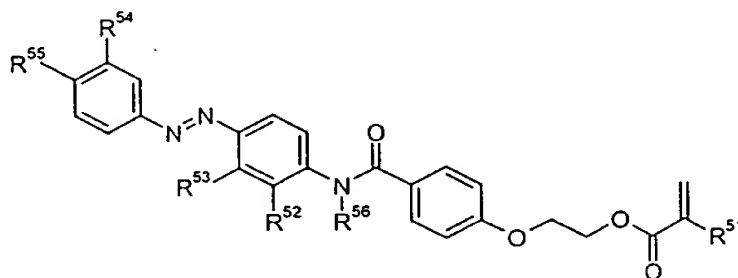
wurden zugesetzt. 1.5 h wurde bei 50 °C gerührt. Schließlich wurde mit 20 ml Wasser versetzt und der ausgefallene Farbstoff wurde abgesaugt. Er wurde mit 50 ml Isopropanol verrührt, abgesaugt und getrocknet. Man erhielt 6.2 g (73.4 % d. Th.) des Farbstoffmonomeren der Formel



UV/VIS in Dimethylformamid: $\lambda_{\max} = 386 \text{ nm}$.

Analog wurden die Farbstoffmonomeren der folgenden Tabelle hergestellt.

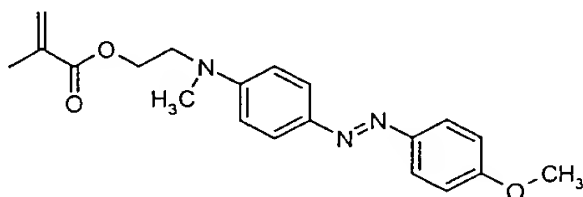
5



Bsp.	R ⁵¹	R ⁵²	R ⁵³	R ⁵⁴	R ⁵⁵	R ⁵⁶	λ_{\max}
2	CH ₃	H	H	H		H	
3	CH ₃	CH ₃	H	H		H	374 nm :
4	H	H	CH ₃	H		H	386 nm
5	CH ₃	CH ₃	H	H		C ₂ H ₅	371 nm
6	CH ₃	H	CH ₃	H		H	395 nm
7	CH ₃	H	CH ₃		CH ₃	H	373 nm

Beispiel für Pfropfpolymere

8.7 g der Stärke Perfectamyl A 4692 (86.3 %) der Fa. Avebe, Foxhol, NL, wurden in 60 ml Wasser bei 86 °C gelöst. Hierzu wurde eine Mischung aus 1.5 g einer 1-gew.-
5 %igen wäßrigen FeSO₄-Lösung und 6.1 g einer 3 gew.-%igen wäßrigen H₂O₂-Lösung gegeben. 15 min wurde bei 86 °C gerührt. Danach wurden bei dieser Temperatur gleichzeitig während 90 min eine Lösung von 1.4 g des Farbstoffmonomeren der Formel



10

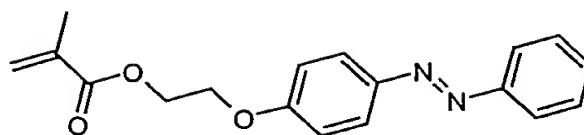
in 12.5 g Methacrylsäuremethylester und 4.1 g einer 3-gew.-%igen wäßrigen H₂O₂-Lösung zugetropft. Nach weiteren 15 min bei dieser Temperatur wurden 0.105 g t-Butylhydroperoxid zugesetzt und weiter 1 h bei 86 °C gerührt. Die feine gelbe
15 Dispersion wurde durch ein 100 µm-Polyamidfilter filtriert.

Die Dispersion wurde 1:10 mit Wasser verdünnt, auf eine Glasplatte aufgestrichen und getrocknet. Der transparente, schwach gelbe Film auf der Glasplatte wurde mit polarisiertem Licht, Kaltlichtlampe KL 500 der Fa. Schott, (Spotdurchmesser 6 mm)
20 10 min bestrahlt. Zwischen gekreuzten Polarisatoren war der belichtete Spot hell in dunkler Umgebung zu sehen.

Beispiel 3: Herstellung holographischer Materialien durch Polymerisation im Block

25

Eine Lösung von 0.314 Gramm 4(2-Methacryloyloxy-ethyloxy)azobenzol (1 mol%)



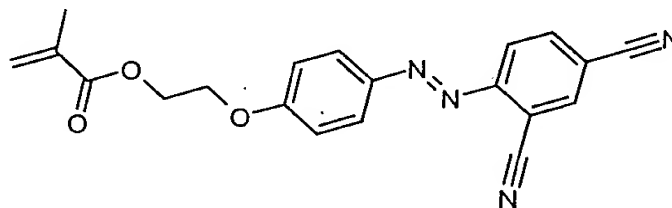
und 0.052 Gramm 2,2'-Azobisisobuttersäurenitril in 10 Gramm Methacrylsäuremethylester wurde in einer Glasampule mit trockenem Argon 30 min gespült. Die Ampule wurde mit einem Gummistopfen verschlossen und für 7 Tage bei 60°C getempert. Es resultierte ein transparenter Polymerzylinder. Durch Zerschneiden der Ampulle und Entfernen der Glassplitter konnte der Polymerzylinder isoliert werden. Eine erneute Lagerung für 2 Wochen bei 60°C diente zur Entfernung der Reste von Methacrylsäuremethylester und zur Auflösung der inneren Spannungen im Polymerblock.

10

Der so gewonnene PAP-Zylinder wurde in der Feinmechanikwerkstatt in Scheiben von einem Durchmesser von 17 mm und einer Dicke von 1.9 mm geschnitten und anschließend poliert. Diese Scheiben haben folgende optischen Dichten bei den wesentlichen Wellenlängen: OD(514 nm)=2,502; OD(532 nm)=0,755; OD(568 nm)=0,052.

15

Analog wird Copolymer mit 10 mol %-Anteil des Azofarbstoffes hergestellt. Analog wird Copolymer aus 1 mol % Anteil des Monomers:



und 99 mol %-Anteile des Methacrylsäuremethylesters hergestellt.

20

Beispiel 4:

Das Polymer aus Beispiel 3 wird aus einer Lösung mittels Spin-Coating auf ein 150 µm dickes Glassubstrat aufgebracht. Die Schichtdicke bei der mittig auf dem Substrat liegenden Meßstelle beträgt 600 nm. Die Höhe des Brechungsindex n der

25

Polymerschicht wird für die drei Raumrichtungen x , y (Schichtebene) und z (Schichtnormale) über die Methode der Prismenkopplung bestimmt. Dazu wird die Basis eines Prismas in engen Kontakt mit der Polymerschicht gebracht. Die Winkel, bei denen das polarisierte Licht eines Lasers in die Schicht einkoppelt und diese wellenleiterartig durchläuft, geben Aufschluß über ihren Brechungsindex bei der Lichtwellenlänge. Jede Einkopplung wird als Signaleinbruch an einem Detektor in Reflexion deutlich.

Bei Wahl der Polarisation des Lasers senkrecht zur Einfallsebene (s-Polarisation) kann der Brechungsindex in Polarisationsrichtung bestimmt werden. Je nach Orientierung des Substrates können die Werte für n_x und n_y bestimmt werden. Der Index des schwächer brechenden Substrats, der Index des Prismas und die Laserwellenlänge ($\lambda=633\text{ nm}$) gehen in die Berechnungen ein. Bei Polarisation in der Einfallsebene (p-Polarisation) kann der Wert für n_z ermittelt werden. Dazu muß eine der beiden Raumrichtungen x oder y mit der Einfallsebene zusammenfallen. Zusätzlich geht in die Berechnung der Wert des Brechungsindex der so gewählten Richtung (n_x oder n_y) ein.

Die Brechungsindizes n_x , n_y und n_z werden an der Probe vor, während und nach mehrerer Belichtungen und Löschvorgänge ermittelt. Das Belichten geschieht durch Einstrahlen auf die Polymerschicht in senkrechter Inzidenz mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda=514\text{ nm}$. Die Lichtintensität beträgt 200 mW/cm^2 . Das Licht ist linear polarisiert in x -Richtung. Das Löschen der so induzierten Orientierungsanisotropie in der xy -Ebene erfolgt bei Polarisation in y -Richtung.

Probe	Brechungsindex bei $\lambda=633\text{ nm}$		
	n_x	n_y	n_z
Unbehandelt	1,692	1,692	1,657
Nach 200 s Belichtung	1,657	1,721	1,682
Nach 500 s Belichtung	1,626	1,732	1,700

Nach 5000 s Belichtung	1,596	1,746	1,716
Nach 1. Löschen	1,672	1,675	1,723
Nach 2. Belichtung (5000 s)	1,588	1,721	1,730
Nach 2. Löschen	1,650	1,651	1,735

- Die Höhe des Brechungsindex jeder Raumrichtung ist ein Maß für die mittlere Zahl der in dieser Richtung orientierten Chromophore, weil er mit der induzierbaren Polarisierung korreliert und sich diese hauptsächlich aus den hohen molekularen Polarisierbarkeiten längs jeder Molekülachse zusammensetzt. Da n_x und n_y ursprünglich identisch sind, liegt eine makroskopisch isotrope Verteilung in der xy-Ebene vor. Der kleinere Wert für n_z zeigt die planare molekulare Ausrichtung, entstanden durch den Herstellungsprozeß, an. Das erste Belichten führt sukzessive zu einer Orientierungsverteilung mit einer verringerten Zahl an Chromophoren, die in x-Richtung liegen. Die Verarmung dieser Richtung findet im statistischen Mittel zu gleichen Teilen zugunsten der beiden anderen Raumrichtungen y und z statt, abzulesen an den steigenden Werten für n_y und n_z . Eine Doppelbrechung $n_y - n_x$ in der Filmebene kann nahezu vollständig wieder gelöscht werden. Die Zahl der in z-Richtung orientierten Chromophore steigt aber bei jedem erneuten Belichtungs- oder Löschvorgang.

Beispiel 5:

- Das Polymer aus Beispiel 3 liegt in Form von Granulat vor. Es wird auf einen Glasträger gebracht und auf ca. 180°C erwärmt. Bei dieser Temperatur schmilzt das Polymer. Auf dem Glassubstrat befinden sich Abstandshalter, z.B. aus Mylarfolie oder Glasfasern und ein weiteres Deckglas. Mit diesem Sandwich Glas-Polymer-Glas werden Schichten im Bereich von 20 bis 1000 µm realisiert.

Beispiel 6:

Ein 500 μm dicker Polymerfilm, präpariert nach dem Verfahren aus Beispiel 5, wird in einem holographischen Aufbau untersucht. Als Schreibquelle dient ein SHG Nd:YAG Laser (532 nm). Im Strahlengang des Objektstrahls steht ein Spatial Light Modulator, der eine Datenmaske von 1024 x 1024 Pixeln erzeugt. Das Intensitätsverhältnis des Referenz- zum Objektstrahl beträgt 7:1, die gesamte auf die Probe fallende Leistungsdichte beträgt 200 mW/cm^2 . Durch die Überlagerung der senkrecht zur Einfallsebenen polarisierten Referenz- und Objektstrahl, die unter einem Winkel von 40° zueinander auf die Probe fallen und für 30 Sekunden die Probe belichten wird ein Hologramm geschrieben, das im Anschluß durch die alleinige Belichtung mit dem Referenzstrahl (Belichtungszeit 10 Millisekunden) ausgelesen wird. Durch eine Änderung des Winkels des Referenzstrahls von 0.25° wird die Braggbedingung verletzt und das ursprüngliche Hologramm ist nicht mehr zu sehen. Unter diesen neuen Winkelkonfiguration wird ein neues Hologramm eingeschrieben. Dieser Vorgang wird 100 mal wiederholt. Nach jedem Einschreibvorgang werden neben dem gerade geschriebenen Hologramm auch alle zuvor geschriebenen Hologramme durch Einstellung des entsprechenden Referenzwinkels ausgelesen. Selbst nach Beendigung der 100 Schreibvorgänge ist die Information in allen Hologrammen erhalten.

Patentansprüche

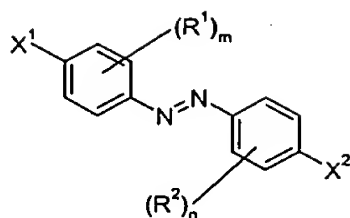
- 1) Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher, enthaltend mindestens einen, beim Einschreiben eines Hologramms seine räumliche
5 Anordnung verändernden Farbstoff sowie gegebenenfalls mindestens eine
formanisotrope Gruppierung, dadurch gekennzeichnet, daß er das Aufzeichnen
mehrerer Hologramme an einer Probenposition erlaubt
- 2) Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
10 mindestens eine Farbstoff seine räumliche Anordnung so ändert, daß er sein
Absorptionsverhalten verändert, insbesondere seine Empfindlichkeit auf das
aktinische Licht verringert, bevorzugt zwischen 10% und 100%, besonders
bevorzugt zwischen 50% und 100% und ganz besonders bevorzugt zwischen 90
und 100% reduziert, jeweils bezogen auf die Empfindlichkeit vor dem Schreiben
15 des ersten Hologramms.
- 3) Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
mindestens eine Farbstoff seine räumliche Anordnung so ändert, daß er sein
Absorptionsverhalten verändert, insbesondere seine Empfindlichkeit auf das
20 aktinische Licht verringert, insbesondere dahingehend, daß er in die Richtung
senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes klappt und seine
Moleküllängsachse mit der Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes einen
Winkel zwischen 10° und 90°, bevorzugt zwischen 50° und 90° besonders
bevorzugt zwischen 75° und 90° und ganz besonders bevorzugt zwischen 85°
25 und 90° zum liegen kommt.
- 4) Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß es eine optische Dichte ≤ 2 bevorzugt kleiner
gleich 1, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 0.3 in einem Wellenlängen-
30 bereich von 390 bis 800 nm, bevorzugt von 400 bis 650 nm, ganz besonders

bevorzugt von 510 bis 570 nm und äußerst bevorzugt von 520 bis 570 nm besitzt.

- 5) Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 4,
5 dadurch gekennzeichnet, daß es eine durchstrahlte Dicke von $\geq 0,1$ mm
bevorzugt $> 0,5$ mm besonders bevorzugt $> 1,0$ mm, ganz besonders bevorzugt
nicht größer als 5 cm hat.
- 10 6) Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß es überwiegend polymeres oder oligomeres
organischen Material enthält.
- 15 7) Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die optische Dichte des Aufzeichnungsmaterials
eingestellt wird, bevorzugt über die Konzentration des mindestens einen
Farbstoffs.
- 20 8) Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die optische Dichte über den molaren
Extinktionskoeffizienten des mindestens einen Farbstoffs eingestellt wird.
- 25 9) Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß es sich um polymeres oder oligomeres organisches,
amorphes Material, bevorzugt um Seitenkettenpolymere und/oder Blockcopolymere
und/oder Pfropfpolymere handelt
- 30 10) Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der elektromagnetischen Strahlung um
Licht im Wellenlängenbereich von Laser bevorzugt zwischen 390 bis 800 nm,
besonders bevorzugt zwischen 400 und 650 nm, ganz besonders bevorzugt

zwischen 510 und 570 nm, äußerst bevorzugt zwischen 520 nm und 570 nm handelt.

- 5 11) Verwendung der Aufzeichnungsmaterialien gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 10 zur Aufzeichnung, bevorzugt winkelabhängigen Aufzeichnung von mindestens drei, besonders bevorzugt mehr als 100, ganz besonders bevorzugt mehr als 500 und äußerst bevorzugt mehr als 1000 Volumen hologrammen, an einer Position des Speichermaterials.
- 10 12) Verwendung der Aufzeichnungsmaterialien gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 10 zum Lesen, bevorzugt winkelabhängigen Lesen, von Volumen hologrammen.
- 15 13) Holographischer Volumenspeicher, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aufzeichnungsmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 10 enthalten ist.
- 20 14) Holographischer Volumenspeicher nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial einen oder mehrere freitragende Gegenstände beliebiger Form, bevorzugt ein freitragendes flächenhaftes Gebilde, besonders bevorzugt einen freitragenden Film enthält, wobei in einem Vielschichtaufbau, bevorzugt mindestens eine Substratschicht enthalten ist.
- 25 15) Verfahren zur Herstellung des holographischer Volumenspeicher nach mindestens einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schritt enthalten ist, bei dem nach einem üblichen Spritzgußverfahren im Bereich bis 300°C, bevorzugt bis 220 °C, besonders bevorzugt 180°C gearbeitet wird.
- 16) Polymere mit chemisch gebundenen Farbstoffen der Formel (I)



(I),

worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtionischen Substituenten stehen und

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen, wobei

X^1 und X^2 die Bedeutung $-X^{1'}-R^3$ bzw. $X^{2'}-R^4$ haben, und

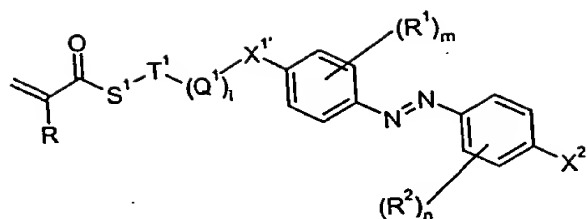
$X^{1'}$ und $X^{2'}$ für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$ oder $-(CNR^8-NR^5)-$ stehen,

R^3 , R^4 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-($C=O$), C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl-($C=O$), C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-($C=O$), C_6 - bis C_{10} -Aryl-($C=O$), C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(SO_2), C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl-(SO_2), C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-(SO_2)- oder C_6 - bis C_{10} -Aryl-(SO_2)- stehen oder

$X^{1'}-R^3$ und $X^{2'}-R^4$ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 oder CCl_3 stehen können,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen.

17) Polymer nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Monomer der Formel (II) enthalten ist



(II),

worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

5 die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

18) Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Monomer der Formel (IIa) und/oder (IIb) enthalten ist

10

19) Verfahren zur Herstellung des Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder der Polymere nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Monomer ohne weiteres Lösungsmittel polymerisiert wird, wobei bevorzugt radikalisch polymerisiert wird und besonders bevorzugt durch radikalische Starter und/oder UV-Licht und/oder thermisch initiiert wird.

15